

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

0-270.13

AU 157

48908

JO 1211249

AUG 1989

89-288754/40 A89 G06 L03 W04 (T03) ASAH 17.02.88  
ASAHI CHEMICAL IND KK \*JO 1211-249-A  
17.02.88-JP-032795 (24.08.89) B41m-05/26 G11b-07/24  
**Optical recording medium with good stability - has tellurium,  
antimony and germanium for rapid phase changed when irradiated  
by laser beam  
C89-127723**

In recording medium (I) which has an optical recording film (on a substrate) composed of material whose phase is changed by laser beam radiation, and (2) on which information is recorded and erased by the change of optical constants produced by the phase change, the optical recording film is composed of M (where M = at least one of Au, Pd, Ni, Pt, Cu, Ag, Co, Pb and Bi), Te, Sb and Ge, and has formula ((TexSb $1-x$ ) $1-y$ Gey) $1-z$ Mz (where  $x = 0.3-0.9$ ,  $y = 0-0.2$ ,  $z = 0-0.2$ ).

USE/ADVANTAGE - For optical recording medium on which analogue information such as image and voice, and digital information such as digital audio signals are recorded at a high rate and high density and erased at a high rate. The recording film crystallises rapidly, and shows good stability when it is amorphous.  
(6pp Dwg.No. 0/2)

A(11-C4B1, 12-L3C) G(6-C6, 6-D7, 6-F4) L(3-G4B)

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,

Suite 303, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-211249

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

A-8421-5D  
X-7265-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)8月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光学記録媒体

⑰ 特 願 昭63-32795

⑱ 出 願 昭63(1988)2月17日

⑲ 発 明 者 鈴 木 勝 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 森 本 勲 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 森 晃 一 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 光学記録媒体

2. 特許請求の範囲

1 基板上に、レーザービームを照射することにより相変化を誘起する材料から成る光学記録膜を設け、該相変化によって生じる光学定数の変化により情報を記録及び消去する光学記録媒体において、該光学記録膜がAu, Pd, Ni, Pt, Cu, Ag, Co, Pb及びBiの中から選ばれた少なくとも1種の元素と、Te, Sb及びGeとから成り、かつこれらの元素が、一般式

$$(Te, Sb, \dots)_x (Ge)_y M_z$$

(ただし、MはAu, Pd, Ni, Pt, Cu, Ag, Co, Pb及びBiの中から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 $x, y$ 及び $z$ は、それぞれ $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ の関係を満たす値である)

で示される組成を有することを特徴とする光学記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な光学記録媒体に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、基板上に設けられる光学記録膜にレーザービームを照射し、照射部分の光学定数の変化を利用して、例えば画像や音声などのアナログ情報、あるいは電子計算機などのデータやデジタルオーディオ信号などのデジタル情報を高速、高密度に記録し、かつ高速で消去することのできる光学記録媒体に関するものである。

従来の技術

レーザービームの照射によって、記録膜に情報の記録を行う方法については、種々の方法が知られているが、その中でも記録膜の相変化を利用する方法は、1つのビームによって同時消去できる、いわゆる単一ビームのオーバーライト(重ね書き)が可能であり、かつ磁気記録方式に比べて高密度記録ができ、記録容量の点でも有利である上に、開孔やバブルなどの形状変化を伴わず、また記録、

消去に際して磁場を用いる必要がなく、さらに2枚のディスク単板を直接貼り合わせた全面接着型ディスクが可能であるなど、多くの長所を有している。

このような記録膜の相変化を利用して情報の記録や消去を行う光学記録媒体においては、その多くが記録膜の非晶質と結晶の間の相変化を利用するために、該記録膜としては、非晶質半導体が多く用いられており、例えばTe-Ge、Te-Ge-Tl、Te-Ge-Se、In-Se、In-Se-Tl、Te-Ge-Snなどのカルコゲン系材料が主流を占めている。

ところで、ディスクの線速度を $v$ 、レーザービームの径を $d$ とした場合、記録膜のある場所がレーザービームに照射されている時間は $d/v$ であるので、記録膜としては該 $d/v$ よりも短い結晶化時間を有することが重要である。

しかしながら、前記材料から成る従来の記録膜は、いずれも記録・消去可能な相変化記録膜として用いる場合には、結晶化の速度が遅いという問

た。

すなわち、本発明は、基板上に、レーザービームを照射することにより相変化を誘起する材料から成る光学記録膜を設け、該相変化によって生じる光学定数の変化により情報を記録及び消去する光学記録媒体において、該光学記録膜がAu、Pd、Ni、Pt、Cu、Ag、Co、Pb及びBiの中から選ばれた少なくとも1種の元素と、Te、Sb及びGeの中から選ばれた少なくとも1種の元素と、一般式



(ただし、MはAu、Pd、Ni、Pt、Cu、Ag、Co、Pb及びBiの中から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、それぞれ $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ の関係を満たす値である)で示される組成を有することを特徴とする光学記録媒体を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光学記録媒体における光学記録膜は、Au、Pd、Ni、Pt、Cu、Ag、Co、Pb及び

Teがある。また、情報の記録は非晶質を形成することによって行われるため、記録膜は低融点でかつ非晶質になりやすい材料から成るものが有利であるが、従来の材料では、非晶質になりやすいものは結晶化速度が遅く、かつ耐酸化性が不十分であるなどの欠点を有していた。

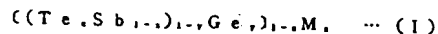
発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来の記録膜の相変化を利用して情報の記録や消去を行う光学記録媒体が有する欠点を克服し、記録膜の結晶化速度が速く、情報を高速、高密度に記録することができ、かつ記録・消去感度に優れ、非晶質の安定性の良好な光学記録媒体を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らはこのような優れた特徴を有する光学記録媒体を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光学記録膜に特定の組成を有する材料を用いることにより、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至っ

た。Biの中から選ばれた少なくとも1種の元素と、Te、Sb及びGeの3元素とから成っており、これらの組成比は、一般式



(ただし、Mは前記と同じ意味をもつ)

で表わした場合、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、それぞれ $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ の関係を満たす値であることが必要である。該組成比がこの範囲を逸脱するものでは、本発明の目的が十分に達成されない。

前記記録膜に用いられるTeとSbについて説明すると、Sb-Te 2元系合金は記録・消去が可能な感材であり、第1図にその平衡状態図を示す。この図から、該2元系合金はTe濃度が29原子数%と89原子数%のところで共晶点を有し、低融点であって、記録感度が高いことが分かる。しかしながら、このSb-Te 2元系合金は非晶質の安定性が悪いという欠点を有している。

このような欠点は、Sb-Te 2元系合金にGeを添加することによって克服できる。すなわち、

Geは結晶化温度を上昇させ、非晶質を安定にするという効果を有している。第2図に、このTe、Sb及びGeの3元系の組成図を示す。第2図は、 $(Sb_{1.0}, Te_{0.0}, Ge_{1.0})$ 、 $(Sb_{0.0}, Te_{1.0}, Ge_{1.0})$ 及び $(Sb_{0.0}, Te_{0.0}, Ge_{1.0})$ を頂点とする三角座標図であって、Sb-Te 2元系合金の共晶点、すなわち $(Sb_{0.7}, Te_{0.3})$ 及び $(Sb_{0.1}, Te_{0.9})$ の2点と $(Sb_{0.0}, Te_{0.0}, Ge_{1.0})$ の点を線分A、B、Cで結んだ三角形の内側の領域で表わされる組成のものは、感度がよく、かつ非晶質が安定であると考えられる。しかし、Geはそれ自体融点が高い(940℃)のために、多量に添加すると融点が高くなって感度が低下するので、感度の点から、Geの添加量は20原子数%以下であることが必要である。すなわち、Geの含有量は線分DよりGeが少ない領域で選ばれる。したがって、第2図において、線分A、B、CおよびDで囲まれた四角形の領域内の組成のものは、高感度かつ非晶質が安定である。

しかしながら、この領域の組成のものは、結晶

本発明の光学記録媒体においては、前記光学記録膜の少なくとも一方の側に、記録膜の酸化などの経時変化を防ぐために、保護膜を設けることが好ましい。この保護膜の材料としては、金属又は半金属の酸化物、フッ化物、窒化物、硫化物、炭化物、ホウ化物や金属などの無機物、あるいは有機物、さらにはこれらの混合物や複合材料などが挙げられる。

また、該光学記録膜には、その光入射側に反射防止膜を設けてもよいし、光入射の反対側に反射膜を設けてもよい。

前記の光学記録膜、保護膜、反射防止膜及び反射膜の形成方法については特に制限はなく、公知の方法、例えば真空蒸着、スパッタリング、イオンビームスパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、プラズマ重合などの方法を、目的、材料などに応じて適宜用いることができる。本発明における光学記録膜の最適膜厚は、その組成により異なるが、通常100～1500Åの範囲で十分なコントラストが得られる。

化速度が遅く、高速記録や消去が不可能であるという欠点を有している。したがって、前記領域の組成において、結晶化速度を向上させるために、本発明においては、前記3元系組成に、さらに第4成分として、Au、Pd、Ni、Pt、Cu、Ag、Co、Pb及びBiの中から選ばれた少なくとも1種の元素が添加される。これらの元素はTeを含む材料中で、Teの鎖状原子配列の間に割り込むことによって、鎖状配列全体で動くより分子形態で移動するため結晶化速度が速くなると考えられる。したがって、前記元素を添加することにより結晶化速度を速めることができる。しかし、該元素を多く添加しすぎると、非晶質と結晶の間の光学定数の変化が小さくなり、十分な信号振幅が取れなくなるので、その添加量は20原子数%以下の範囲で選ぶ必要がある。

以上のことから、前記一般式(1)で示される組成を有する材料から成る記録膜は、記録・消去感度が高く、かつ非晶質が安定である上、結晶化速度が速くて、高速記録や消去が可能である。

本発明の光学記録媒体において、光学記録膜が設けられる基板としては、例えばガラス板やガラス板上に光硬化性樹脂層を設けたもの、あるいはポリカーボネート、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレンなどのプラスチック基板、アルミニウム合金などの金属板などが用いられる。

#### 発明の効果

本発明の光学記録媒体は、記録膜の結晶化速度が速く、情報を高速、高密度に記録することができ、かつ記録、消去感度に優れる上、非晶質の安定性が良いなどの優れた特徴を有している。

#### 実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 参考例

直径130mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板上に、次表に示す組成の記録膜を真空共蒸着法により形成した。真空蒸着装置としては、3つの蒸着頭が配置され、これらのうちの2つは低

特開平1-211249 (4)

抗加熱法により、残り1つは電子ビーム法により蒸着が可能なものを用いた。

このようにして形成された基板上の記録膜に、基板が静止した状態でレーザービームを照射することにより、記録膜の特性を評価した。評価は、レーザービームの発光時間を20 nsから60  $\mu$ sまで、レーザービームのパワーは、0 mWから10 mWまでの範囲内で任意に変えることにより行った。その結果を次表に示す。

該表は、種々の組成の記録膜( $\text{Te}, \text{Sb}_{1-x}$ )<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub>の組成と記録パワー及び結晶化速度関係を示したものである。なお、記録パルスのパルス巾は、200 nsに固定してある。

試料 番号	組 成			記録パワー (mW)	結晶化速度 ( $\mu$ s)
	Te(x)	Sb(1-x)	Ge(y)		
1	0.95	0.05	0.10	開 孔	-
2	0.80	0.20	0.10	5	0.8
3	0.50	0.50	0.10	7	0.3
4	0.40	0.60	0.10	7	1.2
5	0.20	0.80	0.10	10	1.0
6	0.95	0.05	0.20	4	2.5
7	0.80	0.20	0.20	6	0.6
8	0.50	0.50	0.20	8	0.4
9	0.40	0.60	0.20	9	0.7
10	0.20	0.80	0.20	記録不能	-

この表から、Ge及びSbの含有量が増えるに伴い、大きな記録パワーを必要とすることが分かる。したがって、高感度化の点から、Geの含有量は20原子数%以下、Sbの含有量は70原子数%以下であることが望ましいことが分かる。

また、Teはその含有量が増加すると共に記録パワーが小さくなり、高感度化の点では好都合であるが、含有量が、90原子数%を超えると記録時に開孔しやすいので、90原子数%以下の含有量が望ましいことが分かる。

さらに、この表から、この領域の組成のものは結晶化速度が遅いことが分かる。ここで、結晶化速度とは、最初、非晶質状態にレーザービームの遠紅外光を照射し、完全に結晶化させたのち、記録パルスを照射することによって、記録ビットを形成し、その記録ビットを完全に消去できる、すなわち反射率が最初に結晶化させた状態と同じレベルに戻るのに要する時間のことである。

#### 実施例1

参考例と同様にしてTe<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>Ge<sub>0.10</sub>の組成

に、さらにAu又はPdを添加した試料を調製し、その結晶化速度を測定した。第3図は、このようにして測定されたAu又はPdの添加量(原子%)と結晶化速度( $\mu$ s)との関係を示すグラフであって、Auの場合を実線、Pdの場合を破線で示す。

この図から明らかなように、Au及びPdの添加量が増加するとともに結晶化速度は大きくなる。

次に、上記の試料について、その信号振幅の変化を測定し、その結果をグラフとして第4図に示す。この図から明らかなように、Au又はPdの添加量が増加するとともに信号振幅は小さくなる。

#### 実施例2

参考例と同様にしてTe<sub>0.80</sub>Sb<sub>0.20</sub>Ge<sub>0.10</sub>の組成に、さらにAu又はPdを添加した試料を調製し、添加量と結晶化速度の関係を調べた。その結晶を第5図に示す。実線はAuの場合、破線はPdの場合である。

この図から明らかなように、Au及びPdの添加量が増加するとともに結晶化速度が大きくなる。

#### 実施例3

あらかじめ溝及びピットを設けてあるポリカーボネート基板上に、実施例1と同様の作成法により、まず保護膜として厚さ100nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成したのち、その上に記録膜を形成し、次いでその上に変形防止兼保護膜である厚さ200nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。以上の層構成をもつ蒸着膜に紫外線効果樹脂膜を約4μmの厚さに塗布し、紫外光照射により、これを硬化させた。

このようにして作成された光学記録媒体を回転させながら、レーザービームを照射することにより、記録膜の評価を行った。評価は、回転数1800rpm、レーザービームのパワーは0mWから20mWまで変化させて行った。また、評価した記録膜の組成は、(Te<sub>50</sub>Sb<sub>30</sub>Ge<sub>20</sub>)<sub>100</sub>Au<sub>10</sub>及び(Te<sub>50</sub>Sb<sub>30</sub>Ge<sub>20</sub>)<sub>100</sub>Pd<sub>10</sub>である。

まず、基板上的線速約8m/sの所で評価を行った。最初にレーザービームを8mWのパワーで、基板一周分連続発光させて、完全に結晶化させた。このようにして結晶化させたのちに、この部分に2MHzの信号を記録した。第6図は、記録パワ

の変化を示すグラフ、第5図は本発明の実施例2におけるAu又はPdの添加量と結晶化速度との関係を示すグラフ、第6図は、本発明の実施例3のAu又はPdを添加した場合のレーザーパワーと信号出力との関係を示すグラフである。

を変えた場合の再生信号C/Nの変化を示すグラフである。

実線はAuの場合、破線はPdの場合である。

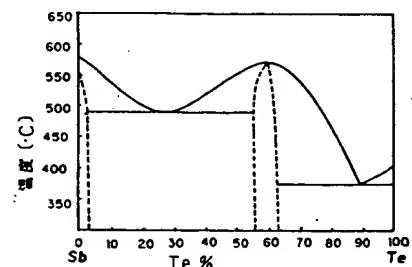
この図から、記録膜は、14mWという低パワーで記録でき、高感度であることが分かる。次に、ここに8mWの連続光を照射すると、いずれの記録パワーにおいてもC/Nが約10dB程度により、記録信号が消去されていることが確認できた。したがって、該記録膜は、高感度で、かつ高速消去が可能な特性を有するものである。

以上AuとPdを添加した場合を例として示したがその外Ni、Pt、Cu、Ag、Co、Pd及びBiについてもほぼ同様の結果が得られる。

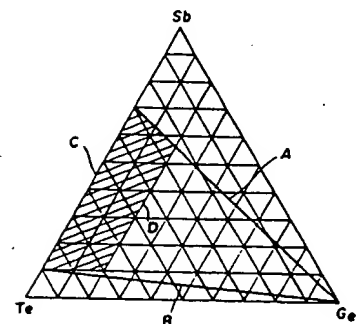
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はSb-Te2元系合金の平衡状態図、第2図は、本発明の光学記録媒体の記録膜を構成する元素のうち、Te、Sb及びGeの組成範囲を示す三角座標図、第3図は本発明の実施例1におけるAuまたはPdの添加量と、結晶化速度との関係を示すグラフ、第4図は同じ例の信号振幅

第1図

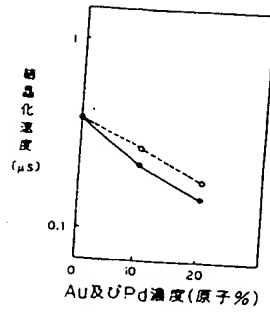


第2図

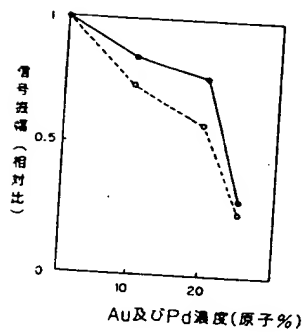


特許出願人 旭化成工業株式会社  
代理人 阿 形 明

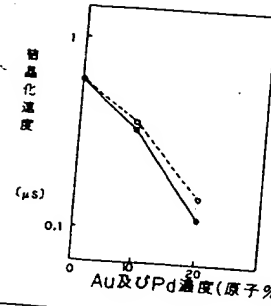
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

